

Natchemische bepaling van SO_x in een gaskanaal

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Aanvullingen bij de normen	8
3	Validatie	10
4	Bepaling van de meetonzekerheid	10
5	Referenties	10

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure is van toepassing voor de natchemische bepaling van SO_x, SO₂ en SO₃ en H₂SO₄+SO₃ in een gasstroom. De bemonsteringsopstelling wordt bepaald door de emissiegrenswaarde die voor een bepaalde installatie van toepassing is (SO_x of SO₂/SO₃ afzonderlijk). In Tabel 1 zijn de verschillende bemonsteringsopstellingen in functie van de geldende emissiewaarden opgenomen. In deze tabel wordt eveneens verwezen naar de continue meetmethode voor SO₂ met NDUV- of NDIR-monitoren. De voorliggende compendiumprocedure heeft enkel betrekking op de natchemische bemonsteringen. De continue meting van SO₂ is beschreven in procedure LUC/II/001. De beslissingsboom voor de selectie van de monsternemingsmethode is eveneens weergegeven in Figuur 1.

Met uitzondering van verschillen in de bemonsteringsopstelling, moet steeds aan de vereisten van de EN 14791 voldaan zijn, tenzij andere of aanvullende eisen in deze compendiumprocedure onder 2 worden opgelegd.

Tabel 1: Toe te passen bemonsteringsmethoden voor SO_x in een gasstroom i.f.v. de geldende EGW

EGW	Te volgen meetprincipe uit norm/procedure	Bemonsteringsopstelling (meetprincipe)	Toegelaten analysemethoden
1) voor SO _x (ook SO ₃ in de gasstroom aanwezig)	<u>Procesemissies + emissies van verbrandingsgassen:</u> EN 14791 (natchemisch)	<ul style="list-style-type: none"> – Indien risico op condensatie: Verwarmde sonde op minstens 120°C of en minstens 20°C hoger dan het zuurdauwpunt van de gassen – Filter (kwarts, PTFE, keramisch) in de schouw (enkel bij afwezigheid van druppels en indien de rookgastemperatuur minstens 20°C boven het zuurdauwpunt ligt) of buiten de schouw op minstens 120°C of en minstens 20°C hoger dan het zuurdauwpunt (efficiëntie > 99,5% bij een testaërosol met een mediane diameter van 0,3 µm) – 2 wasflessen/impingers met 0,3 of 3,0% H₂O₂-absorptie-oplossing* 	Bepaling van sulfaat volgens de methoden uit EN 14791 (IC/Thorin-methode=titratie met bariumperchloraat) Of Discreet analysesysteem (zie §2)
	<u>Alternatief voor procesemissies:</u> H ₂ SO ₄ +SO ₃ +SO ₂ volgens NBN T 95-201 van toepassing voor droge gasemissies of op gasemissies die oververhitte stoom bevatten afkomstig van chemische processen met uitsluiting van alle verbrandingsprocessen	Sonde met kwartswolfilter in of buiten de schouw op de temperatuur van het afgas (voor de H ₂ SO ₄ -aërosolen/stof)** + 2 wasflessen/impingers met gekoelde 2-propanoloplossing 80% (voor SO ₃)+2 wasflessen/impingers met 3% H ₂ O ₂ (voor SO ₂); oplossing voor SO ₃ kan eventueel weggelaten worden	Bepaling van sulfaat volgens de methoden uit EN 14791 (IC/Thorin-methode=titratie met bariumperchloraat) Of Discreet analysesysteem (zie §2)
	H ₂ SO ₄ +SO ₃ +SO ₂ volgens EPA method 8	EPA method 8: 1 impinger met 80% isopropanol + glaswolfilter + 2 impingers met 3% H ₂ O ₂ De isopropanoloplossing voor SO ₃ en de glaswolfilter kunnen eventueel weggelaten worden	Idem, eveneens analyse (spoelsel) van de glaswolfilter op sulfaat
2) voor SO _x zonder	SO ₂ continu volgens LUC/II/001	SO ₂ met NDUV/NDIR monitoren	

EGW	Te volgen meetprincipe uit norm/procedure	Bemonsteringsopstelling (meetprincipe)	Toegelaten analysemethoden
aanwezigheid van SO ₃ in de gasstroom	Of EN 14791 (natchemisch)***	Zie 1)	Zie 1)
3) voor SO ₂	SO ₂ continu volgens LUC/II/001 Of EN 14791 (natchemisch)***	SO ₂ met NDUV/NDIR monitoren Zie 1)	Zie 1)
4) Afzonderlijke EGW voor SO ₂ /SO ₃	<u>Bij droge gasemissies van chemische processen of op gasemissies die oververhitte stoom bevatten afkomstig van chemische processen met uitsluiting van alle verbrandingsprocessen</u> H ₂ SO ₄ +SO ₃ +SO ₂ volgens NBN T 95-201 (chemische processen) of EPA method 8 <u>Bij verbrandingsgassen:</u> NBN T 95-202 (temperatuur gasemissie > 250°C)	Sonde met kwartswolfilter in of buiten de schouw op de temperatuur van het afgas (voor de H ₂ SO ₄ -aërosolen/stof)** + 2 wasflessen/impingers met gekoelde 2-propanoloplossing 80% (voor SO ₃) + 2 wasflessen/impingers met 3% H ₂ O ₂ (voor SO ₂) EPA method 8: 1 impinger met 80% isopropanol + glaswolfilter + 2 impingers met 3% H ₂ O ₂ Sonde/filter (voor deeltjes) op minstens 250°C-condensorvat**** op een temperatuur tussen 70-90°C (voor SO ₃)-2 wasflessen/impingers met 3% H ₂ O ₂ (voor SO ₂)	Bepaling van sulfaat volgens de methoden uit EN 14791 (IC/Thorin-methode=titratie met bariumperchloraat) Of Discreet analysesysteem (zie §2) Idem, eveneens analyse (spoelsel) filter op sulfaat Bepaling van sulfaat volgens de methoden uit EN 14791 (IC/Thorin-methode=titratie met bariumperchloraat) Of discreet analysesysteem (zie §2)

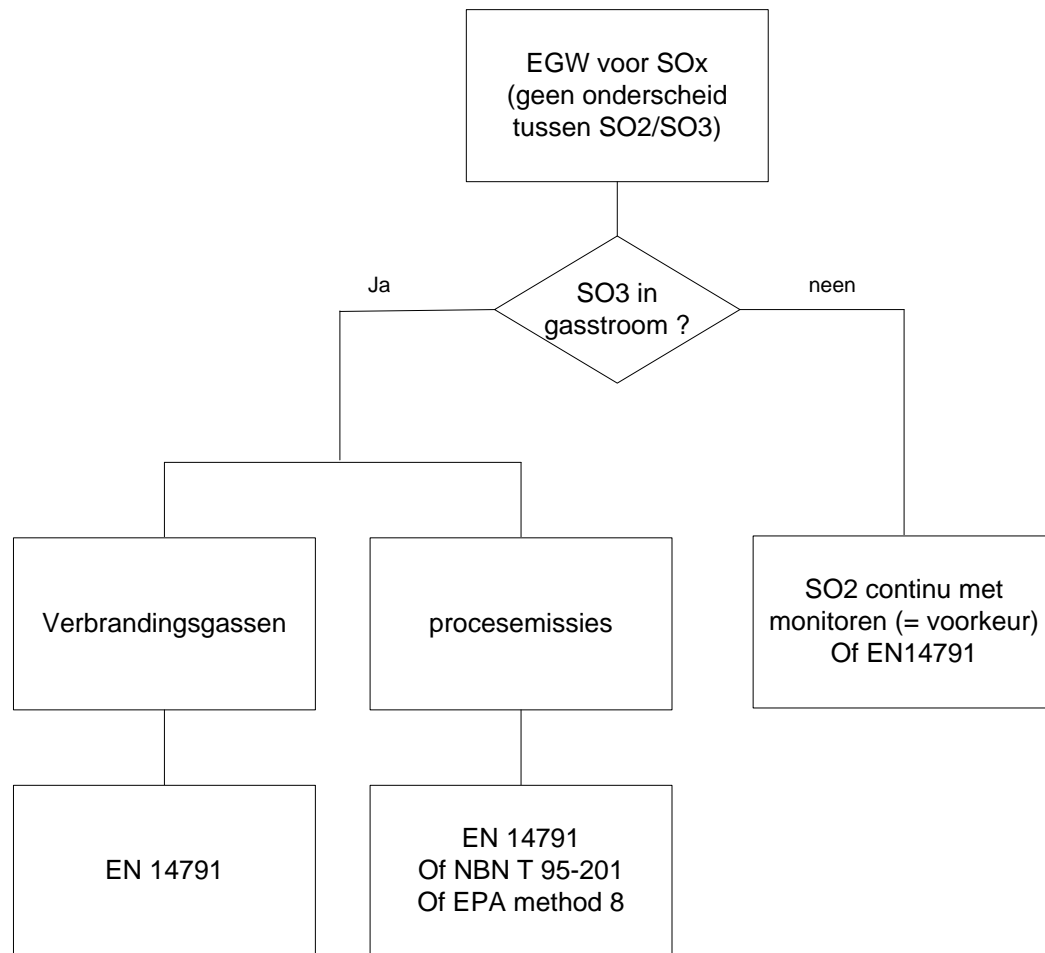
* Het gebruik van 0,3% H₂O₂ absorptievloeistof is volgens de Europese norm EN 14791 tot 1 000 mg SO₂/m³ gevalideerd, het gebruik van 3,0% H₂O₂ absorptievloeistof tot 2 000 mg SO₂/m³.

indien H₂SO₄+SO₃ gemeten moet worden, dan moet de filter weggelaten of geanalyseerd worden (beiden enkel bij afwezigheid sulfaten). Indien H₂SO₄+SO₃ bepaald moet worden bij aanwezigheid van sulfaten in de gasstroom, dan moet steeds een filter gebruikt worden die **tot minstens 20°C boven het dauwpunt van zwavelzuur verwarmd wordt.

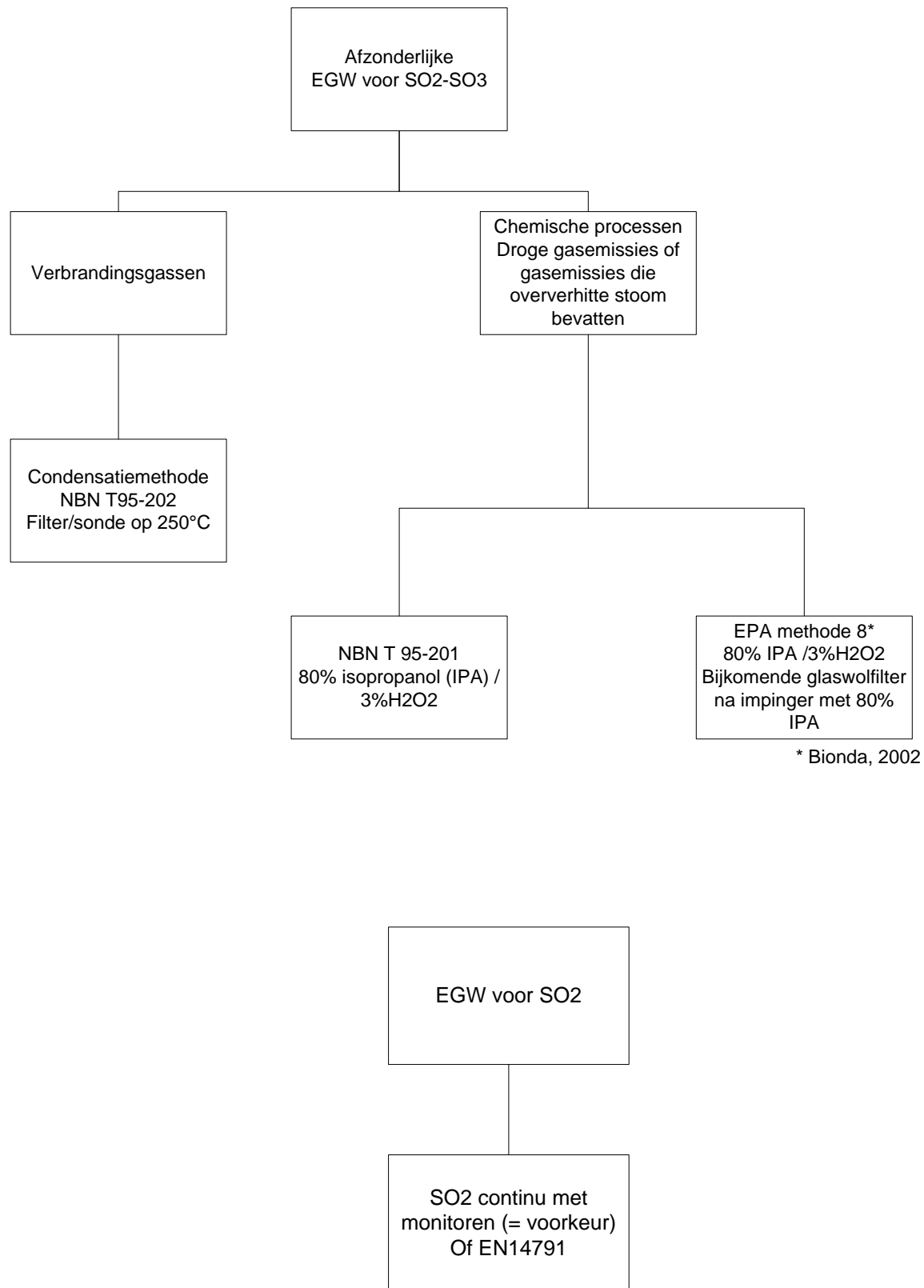
*** De natchemische SO₂ bepaling conform EN 14791 wordt door VITO niet als de voorkeursmethode beschouwd wegens beperkte nauwkeurigheid (20%) en trage respons. EN 14791 kan voor de goedkeuring van vast opgestelde meettoestellen alleen worden toegepast

indien via validatie of ringtesten werd aangetoond dat aan de strengere nauwkeurigheidseis van 10% voldaan is.

**** Naast het condensorvat conform de NBN T 95-202 is de condensor van de VDI 2462 Part 2 eveneens toegelaten.



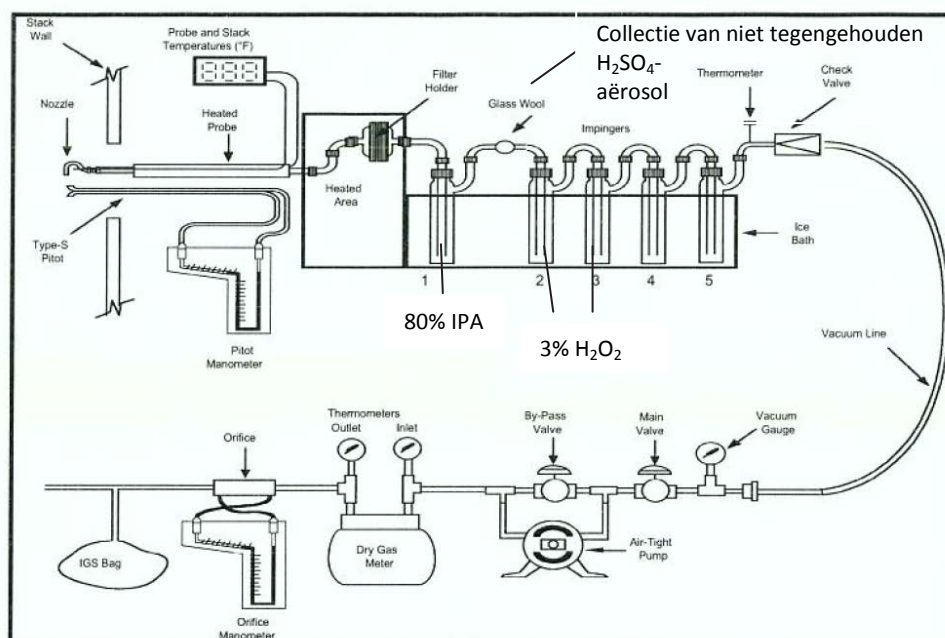
Figuur 1: Beslissingsboom bemonstering i.f.v. de geldende EGW (deel 1)



Figuur 1: Beslissingsboom bemonstering i.f.v. de geldende EGW (deel 2)

2 AANVULLINGEN BIJ DE NORMEN

- Alternatief mag SO₂ ook steeds continu (met monitoren) gemeten worden volgens LUC/II/001, parallel met een natchemische SO₃-meting volgens de NBN T 95-201 of EPA methode 8 (voor procesgassen) of via de NBN T 95-202 (voor verbrandingsgassen).
- Er moet steeds voldaan zijn aan de performantiecriteriën die in de EN 14791 gespecificeerd zijn:
 - de onzekerheid op het volume gemeten met de gasteller: ≤ 2,0% van het bemonsterd gasvolume;
 - de onzekerheid op de absolute temperatuur aan de gasteller: ≤ 2,5K;
 - de onzekerheid op de absolute druk aan de gasteller: ≤ 1,0% van de absolute druk;
 - het maximale lek in het monsternemingsstelsel: ≤ 2,0% van het nominale aanzuigdebiet;
 - de veldblanco: ≤ 10,0% van de EGW;
 - absorptie-efficiëntie (zie verder);
- Koude punten tussen het filterhuis en de wasflessen moeten vermeden worden aangezien deze SO₂-verliezen kunnen veroorzaken; delen tussen de filter en de wasflessen die niet verwarmd zijn, moeten na de bemonstering gespoeld worden en deze spoelvoelstof moet dan mee geanalyseerd worden. Bij gebruik van een opstelling met zijstroom dient alles voor het T-stuk en het T-stuk steeds verwarmd te worden om condensatie te vermijden. **Indien SO₂ en SO₃ afzonderlijk bepaald moeten worden, dan mogen geen koude punten aanwezig zijn. Het spoelwater kan in dat geval namelijk niet aan de SO₂- of SO₃-fractie toegewezen worden.**
- ~~indien niet verwarmde stukken in de koppeling tussen filterhuis en wasflessen voorkomen, moet deze leiding met absorptievoelstof gespoeld worden en deze spoelvoelstof moet dan mee geanalyseerd worden.~~
- Indien H₂SO₄+SO₃ bepaald moet worden bij aanwezigheid van sulfaten in de gasstroom, dan moet steeds een filter gebruikt worden die **tot minstens 20°C** boven het zuurdauwpunt verwarmd wordt.
- **Indien SO_x bepaald moet worden in aanwezigheid van SO₃, dan dient het laboratorium te kunnen aantonen dat de temperatuur tijdens de meting minstens 20°C boven het zuurdauwpunt lag of alternatief kan standaard geopteerd worden voor een “veilige” temperatuur van 200°C. Bij procesemissies kan de filter alternatief weggelaten of geanalyseerd worden, maar dit enkel bij afwezigheid van sulfaten in de gasstroom.**
- Een beperking van de isopropanol/H₂O₂ monsternemingsmethode is dat een kleine hoeveelheid SO₂ in de impingers met isopropanol kan achterblijven. Hierdoor wordt de SO₃-concentratie overschat en de SO₂-concentratie onderschat. Na de monsterneming dient de opstelling met stikstof gepurgeerd te worden om achtergebleven SO₂ naar de impingers met H₂O₂ te verplaatsen.
- Bij de isopropanol/H₂O₂ methode wordt het plaatsen van een glaswolfilter na de impinger(s) met isopropanol conform EPA methode 8 (zie Figuur 2) aanbevolen. Deze filter houdt zwavelzuuraërosol tegen dat niet in de isopropanol-oplossing geïmpingeerd werd. SO₃ dat doorheen de isopropanol-oplossing zou komen, reageert eveneens op de glaswolfilter. Na de monsterneming wordt de glaswolfilter gespoeld en de spoelvoelstof wordt eveneens mee op sulfaat geanalyseerd.



- Impinger 1: gevuld met 100 ml 80% isopropanol (IPA)
- Impingers 2 en 3: gevuld met 100 ml 3% H₂O₂
- Impinger 4: optioneel (leeg)
- Impinger 5: droogpatroon (silicagel)

Figuur 2: EPA methode 8 monsternemingsysteem

- De voorwaarden waarbij de gasvormige componenten in niet-verzadigde gastromen op 1 punt gemeten mogen worden, zijn in de procedure ‘Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen’ (LUC/0/005) opgenomen. Indien hieraan niet voldaan is, dan moet een rastermeting op de punten van **NBN EN 15259** worden uitgevoerd.
- Bij aanwezigheid van druppeltjes is altijd een isokinetische bemonstering en een rastermeting vereist volgens **NBN EN 15259**.
- Een veldblanco moet steeds genomen, geanalyseerd en gerapporteerd worden.
- De voorwaarden voor uitvoering van de lektest staan beschreven in de procedure ‘Essentiële kwaliteitsvereisten bij emissiemetingen’ (LUC/0/005).
- Als analysemethode voor de bepaling van sulfaten in de absorptie-oplossing dient één van de methoden uit de norm EN 14791 gevolgd te worden (ionchromatografie/titratie met bariumperchloraat in aanwezigheid van thorin als indicator). De werkwijze, het meetbereik en mogelijke interferenties zijn in deze norm beschreven. Alternatief kan eveneens een discreet analysesysteem met spectrofotometrische detectie toegepast worden (volgens WAC/III/C/002). De kalibratiestandaarden bij de analyse moeten steeds worden aangemaakt in eenzelfde medium als waarin de stalen gemeten worden, **tenzij kan aangetoond worden dat het medium geen invloed heeft**.
- Bij toepassing van een discreet analysesysteem, dient per meetplaats minstens éénmalig en bij elke belangrijke proceswijziging aangetoond te worden dat er geen matrixinterferentie is door:
 - Analyse van het staal met minimum 1 dopering waarvan de bias t.o.v. de theoretische waarde max. 10% mag bedragen.
 - Het uitvoeren van minstens 2 verdunningen van hetzelfde monster waarvan de verdunningsfactor minstens een factor 2 verschilt, resulterend in 2 meetresultaten binnen het meetgebied die max. 10% van elkaar verschillen.
- De efficiëntie van de wasflessen/impingers moet minstens bij de gekozen bemonsteringsuitrusting en bemonsteringscondities (aanzuigdebiet, tijd) bepaald worden door afzonderlijke analyse van de absorptie-oplossing uit de laatste wasfles/impinger. Het gasdebiet, vulling met vloeistof, de vorm

en diameter van de tip, en afstand tot de bodem zijn kritische parameters. De vereisten voor de absorptie-efficiëntie zijn opgenomen in de EN 14791 (paragraaf 6.6.1 en 10.2.2).

3 VALIDATIE

In het algemeen moet een meetmethode in het kader van Vlarem toepasbaar zijn tussen 0,1 keer en 3 keer de emissiegrenswaarde. Voor normmethodes moeten volgende parameters gevalideerd worden:

- (Intra-) reproduceerbaarheid;
- Juistheid, bijvoorbeeld uit ringtestgegevens;
- Werkgebied;
- Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens ;
- Meetonzekerheid;

Indien mogelijk dienen deze prestatiekenmerken gevalideerd te worden voor de combinatie van bemonstering en aansluitende analyse. Indien niet mogelijk dient de validatie minimaal op de analysemethode uitgevoerd te worden en dit conform de procedure CMA/6/A. In deze procedure zijn eveneens definities voor de verschillende prestatiekenmerken opgenomen.

4 BEPALING VAN DE MEETONZEKERHEID

Elk erkend laboratorium dient te beschikken over een evaluatie van de meetonzekerheid waarbij rekening moet gehouden worden met de bijdragen van de bemonstering enerzijds en van de analyse anderzijds. EN-14791 (2005) bevat een evaluatie van de meetonzekerheid voor de SO₂-concentratie in de gasstroom volgens de "Guide to the expression of uncertainty of measurement" of kortweg GUM die als basis kan gehanteerd worden. Alternatief is een berekening van de meetonzekerheid volgens de "top-down" methode die in procedure CMA/6/B beschreven wordt, eveneens toegelaten.

5 REFERENTIES

EN 14791: 2005

Stationary source emissions – Determination of mass concentration of sulphur dioxide – Reference method

NBN T 95-201: 1981

Bepaling van de concentratie aan zwavelzuur + zwaveltrioxide en van de concentratie aan zwaveldioxide van gasemissies van chemische processen.

NBN T 95-202: 1981

Bepaling van de concentratie aan zwaveltrioxide en van de concentratie aan zwaveldioxide van verbrandingsgassen

VDI 2462 Part 2: 2011

Determination of sulphur trioxide in water vapour containing exhaust gas
Condensation method

EPA method 8

Determination of sulphuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources

<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-08.pdf>

NBN EN 15259: 2007

Luchtkwaliteit - Meting van emissies van stationaire bronnen – Eisen voor meetvlakken en meetlokaties en voor doelstelling, meetplan en rapportage van de meting

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC)

Bemonstering voor rookgassen en analyse van CO, CO₂, SO₂, NO_x, O₂ en TOC met monitoren (LUC/II/001)

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC)

Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen (LUC/O/005)

<http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-lucht>

Bepaling van ionen met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie – ammonium, chloride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat

WAC/III/C/002

<http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-water>

Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van het Materialendecreet en Bodemdecreet (CMA)

CMA/6/A

Prestatiekenmerken

<http://www.emis.vito.be/referentielabo-ovam>

Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van het Materialendecreet en Bodemdecreet (CMA)

CMA/6/B

Meetonzekerheid

<http://www.emis.vito.be/referentielabo-ovam>

NBN ENV 13005: 2003

Leidraad voor de bepaling en aanduiding van de meetonzekerheid

Guide to the expression of uncertainty in measurement

Jack Bionda. Flue Gas SO₃ determination- Importance of Accurate Measurements in Light of Recent SCR Market Growth. Conference on SCR and SNCR Reduction NO_x control, Pittsburgh, PA, May 15-16, 2002